

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-183920

(43)Date of publication of application : 16.07.1996

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

(21)Application number : 07-184028

(71)Applicant : DAINIPPON INK &amp; CHEM INC

(22)Date of filing : 20.07.1995

(72)Inventor : TABAYASHI ISAO  
ITO HIROYUKI

(30)Priority

Priority number : 06266836 Priority date : 31.10.1994 Priority country : JP

## (54) WATER-BASED INK FOR INK-JET RECORDING AND PRODUCTION THEREOF

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the ink having the advantages of a resin-dispersed water-based ink such as printing quality, exhibiting excellent dispersion stability, free from nozzle-clogging trouble and exhibiting stable ink-jet ejection characteristics by dispersing a resin self-dispersible in water and containing a colorant in an aqueous medium.

CONSTITUTION: This water-based ink is produced by mixing (A) an organic solvent solution of a self-dispersible resin obtained by neutralizing at least a part of the acid group of (i) a synthetic resin having an acid value of 50-280 with (ii) a base (preferably an alcohol amine) with (B) a colored resin solution containing a colorant dispersed or dissolved in the solution and (C) an aqueous medium containing water as an essential component, subjecting the mixture to phase-conversion emulsification to obtain colored resin particles containing the component B enclosed in the component A and dispersed in the component C and finally removing the solvent from the resulting dispersion liquid. Preferably, the component (i) is a copolymer of (meth)acrylic acid and a monomer such as styrene, having a glass transition temperature of  $\geq 50^{\circ}\text{C}$  and containing  $\geq 60\text{mol}\%$  of the acid value of the component (i) neutralized with the component (ii).

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

## [Claim(s)]

[Claim 1] the ink jet record whose acid number is characterized by distributing in the aqueous medium by which the coloring resin particle to which the endocyst of the coloring agent (B) was carried out with the self-water-dispersion resin (A) with which it comes to neutralize some [ at least ] acid radicals of or more 50 280 or less synthetic resin (a) by the base (b) uses water as an indispensable component -- service water -- sex ink.

[Claim 2] Water color ink for ink jet record according to claim 1 whose synthetic resin (a) is resin which is the glass transition temperature of 50 degrees C or more.

[Claim 3] the ink jet record according to claim 1 which is self-water-dispersion resin (A) with which more than 60 mol % of the acid radical of synthetic resin (a) is neutralized by the base (b) -- service water -- sex ink.

[Claim 4] Water color ink for ink jet record according to claim 1 or 2 which is at least one monomer chosen from the group which synthetic resin (a) becomes from styrene, permutation styrene, and acrylic ester (meta), and the copolymer which it is with an acrylic acid (meta).

[Claim 5] the ink jet record according to claim 4 whose indispensable monomer components of synthetic resin (a) are a styrene monomer, an acrylic-acid monomer, and a methacrylic acid monomer -- service water -- sex ink.

[Claim 6] the ink jet record according to claim 5 whose indispensable monomer component percentage of synthetic resin (a) is styrene monomer 60 90-mol % and acrylic-acid monomer 5 15-mol % and methacrylic acid monomer 5 - 25-mol % -- service water -- sex ink.

[Claim 7] the ink jet record according to claim 1, 2, or 3 whose base (b) is an alcoholic amine -- service water -- sex ink.

[Claim 8] Water color ink for ink jet record containing the water-soluble organic solvent which it is furthermore as a desiccation inhibitor according to claim 1.

[Claim 9] Water color ink for ink jet record according to claim 8 whose water-soluble organic solvent which it is as a desiccation inhibitor is a glycerol.

[Claim 10] The coloring resin solution which the coloring agent (B) distributed or dissolved in the organic solvent solution of the self-water-dispersion resin (A) with which some [ at least ] acid radicals of or more 50 280 or less synthetic resin (a) were neutralized for the acid number by the base (b), The aqueous medium (C) which uses water as an indispensable component is mixed, phase inversion emulsification is performed, and the coloring resin particle to which the endocyst of the coloring agent (B) was carried out by this resin (A) is distributed in an aqueous medium (C). Subsequently the ink jet record characterized by removing said organic solvent from the obtained aqueous dispersion liquid -- service water -- the manufacture approach of sex ink.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention — ink jet record — service water — the ink jet record by which the self-water-dispersion resin containing a coloring agent was distributed in detail in the aqueous medium about sex ink — service water — it is related with sex ink.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although the ink for ink jet record has oily ink and water color ink when it is divided roughly, oily ink has a problem an odor and in respect of toxicity, and is becoming in use [ water color ink ]:

[0003] However, since many of conventional water color ink used water soluble dye as a coloring agent, it had the fault that a water resisting property and lightfastness were bad. Moreover, since the color was dissolving with the molecular level, when printed in the so-called regular papers, such as a copy paper currently generally used in office, the bleeding called a mustache-like feather ring was produced and remarkable deterioration of printing quality had been caused.

[0004] The various proposals of the pitch powder type ink which connotes a coloring agent as ink, or the polymeric latex or the microcapsule of the resin dissolution mold which the so-called water pigment ink was variously proposed [ mold ] in the past in order to improve the above-mentioned fault, for example, distributed carbon black and an organic pigment, using water soluble resin as a binder-cum-a dispersant are made.

[0005] The water color ink of a resin dissolution mold tended to produce the abnormality injection by the ink viscosity rise near a nozzle, and the worst nozzle blinding with moisture evaporation of ink. Moreover, since water soluble resin was used, a water resisting property was not able to say that it was enough.

[0006] There is an advantage of the viscosity rise accompanying moisture evaporation of ink having comparatively little pitch powder type water color ink, and excelling in a water resisting property. The ink constituent which specifically contains the urethane polymer latex which contained the color in JP,58-45272,A, In JP,62-95366,A, a polymer and fat dye are dissolved into a water-insoluble nature organic solvent. The ink containing the color by which evaporated the solvent and endocyst was carried out into the polymer particle after mixing with the water solution which furthermore contains a surface active agent and making it emulsify is proposed. The manufacturing method of the coloring agent aqueous suspension by making boundary tension between the organic solvent at the time of capsulation and water into 10 dynes or less in JP,62-254833,A is proposed. Although the recording ink containing the coloring matter which carried out macro capsulation similarly etc. is proposed in JP,1-170672,A It was not necessarily enough, and the distributed stability of the coloring resin distribution object obtained by them had large foaming under the effect of the surface active agent used at the time of capsulation, and was not necessarily enough. [ of the injection property of an ink jet ] moreover, the common minute capsule in JP,3-221137,A, its manufacture approach, and its application — \*\* — although the approach of forming a minute capsule using the self-dispersibility resin which carries out and carries out self-distribution at a level 0.1 micrometers or less was proposed, there was little resin which can be used since it is limited to a level 0.1 micrometers or less by the resin which carries out self-distribution, and the ink-jet property of the microcapsule obtained was not necessarily enough.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] the ink jet record which the coloring resin particle which have the ink jet injection property which excel [ technical problem / which this invention tend to solve ] in distributed stability , and it do not have nozzle blinding , either , without kill the features of pitch powder type water color ink excellent in printing quality , a water resisting property , and lightfastness , and be stabilized , and to which the endocyst of the coloring agent be carried out with self-water-dispersion resin distributed in an aqueous medium — service water — it be in offer sex ink .

[0008]

[Means for Solving the Problem] this invention person etc. came to solve this invention, as a result of repeating research wholeheartedly, in order to solve the above-mentioned technical problem.

[0009] Some [ at least ] acid radicals of or more 50 280 or less synthetic resin (a) this invention Namely, a base (b), [ the acid number ] The coloring resin particle to which the endocyst of the coloring agent (B) was carried out with the self-water-dispersion resin (A) which it comes to neutralize by the alcoholic amine preferably the ink jet record characterized by distributing water in the aqueous medium (C) used as an indispensable component, and the aqueous medium which contains the water-soluble organic solvent as a desiccation inhibitor preferably — service

water -- sex ink is offered.

[0010] Moreover, the coloring resin solution with which the coloring agent (B) distributed or dissolved this invention in the organic solvent solution of the self-water-dispersion resin (A) with which some [ at least ] acid radicals of or more 50 280 or less synthetic resin (a) were neutralized for the acid number by the base (b). The aqueous medium (C) which uses water as an indispensable component is mixed, phase inversion emulsification is performed, and the coloring resin particle to which the endocyst of the coloring agent (B) was carried out by this resin (A) is distributed in an aqueous medium (C). Subsequently the ink jet record characterized by removing said organic solvent from the obtained aqueous dispersion liquid -- service water -- the manufacture approach of sex ink is offered.

[0011] The coloring microcapsule which consists of a coloring resin particle to which the endocyst of the coloring agent (B) was carried out by water-dispersion resin (A) distributes the water color ink for ink jet record of this invention in the aqueous medium which uses water as an indispensable component.

[0012] The acid number is or more 50 280 or less synthetic resin (a), and, as for this water-dispersion resin (A), some [ the / at least ] acid radicals are neutralized by the base (b), i.e., an alkaline neutralizer.

[0013] When the acid number of synthetic resin (a) is less than 50, the moisture powder stability of the obtained color particle is not enough. Moreover, it is easy to produce condensation in the case of neutralization by the base of the water-dispersion resin which dissolved in the organic solvent when the acid number exceeded 280. Moreover, since it is easy to produce nozzle blinding when it adds in water, and some resin dissolves, as an object for ink jet record, the acid number of water-dispersion resin is or more 50 280 or less range, and the range of it is 70-250 preferably.

[0014] Although it is especially a carboxylic-acid radical, a sulfonic group, a sulfinic-acid radical, etc., for example and is not limited as an acid radical of synthetic resin (a), the carboxyl group is common and gives good self-water-dispersion resin.

[0015] Moreover, as a glass transition temperature of this synthetic resin (a), even if it is less than 50 degrees C, fixable [ of the alphabetic character after printing to the recording paper ] is good, but if it takes into consideration raising nozzle blinding and storage stability further, glass transition temperature is desirable and 50 degrees C or more of things 60 degrees C or more are more preferably suitable as an object for ink jet record.

[0016] Although anything is sufficient as such synthetic resin (a) as long as it has satisfied the above-mentioned property Styrene or permutation styrene like alpha methyl styrene, acrylic-acid methyl ester, Acrylic ester, such as ethyl-acrylate ester, butyl acrylate ester, and 2-ethylhexyl acrylate ester, At least one or more monomeric units chosen from methacrylic ester, such as methacrylic acid methylester, ethyl methacrylate ester, methacrylic-acid butyl ester, and 2-ethylhexyl methacrylate, A copolymer including at least one or more monomeric units chosen from an acrylic acid and a methacrylic acid is desirable. As an indispensable monomer component of self-water-dispersion resin (A), still more preferably A styrene monomer, It is the copolymer which comes to use an acrylic-acid monomer and a methacrylic acid monomer. Especially, when the percentage of these indispensable monomer component is 5-25 mol % of 5-15 mol % and methacrylic acid monomers of 60-90 mol % and acrylic-acid monomers of styrene monomers, the outstanding coloring resin particle which does not have nozzle blinding as an object for ink jet record is made possible.

[0017] Also about the molecular weight range of said resin (a), although there is especially no limit, its thing of or more 1000 100,000 or less molecular weight is more desirable. Of course, as long as the self-water-dispersion resin obtained from this resin forms a stable coloring resin particle in combination with an aqueous medium, it is not limited to especially these, and two or more kinds may be mixed and used for coincidence.

[0018] A base (b) neutralizes the acid radical of the above mentioned synthetic resin (a), namely, although the neutralization by the alkaline neutralizer may add an alkaline neutralizer superfluously as long as it is extent which water-dispersion resin needs to neutralize to extent which is not dissolved in water, and does not dissolve, it is desirable to neutralize more than 60 mol % of the acid radical of synthetic resin (a). The coloring resin particle obtained as a neutralization index is more than 60 mol % is a particle, and excellent in distributed stability.

[0019] Although the amount of the self-water-dispersion resin (A) used will not be specified especially if the effectiveness in this invention is attained, its amount which becomes 0.5 - 20 % of the weight in the water color ink finally obtained is desirable.

[0020] As a base (b) and (an alkaline neutralizer), alcoholic amines, such as triethanolamine besides alkalis, such as a hydroxide of alkali metal, such as a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, and a lithium hydroxide, ammonia, triethylamine, and a morpholine, diethanolamine, and N-methyldiethanolamine, are usable, for example, and especially use of an alcoholic amine is desirable. The ink for ink jet record in which it excelled more that it was an alcoholic amine in the distributed stability of a coloring resin particle (B), and the nozzle blinding by the particle condensation accompanying evaporation of moisture or an organic solvent was improved is obtained.

[0021] What is necessary is just to choose the best conditions about the adoption, although there are whether it adding in a water medium and an approach in case the organic solvent solution and water medium of whether it adds in the organic solvent solution of this resin beforehand and this resin are mixed as an approach of adding the base (b) concerning the synthetic resin (a) which has the acid radical used by this invention, and neutralizing.

[0022] The coloring agent in this invention is not limited to these, although colors, such as fat dye, such as monoazo besides organic pigments, such as azo pigments, such as inorganic pigments, such as carbon black, black titanium oxide, a titanium white, zinc sulfide, and red ocher, a phthalocyanine pigment, monoazo, and a JISUAZO system, a phthalocyanine pigment, and a quinacridone pigment, a JISUAZO system, a metallic complex system, an anthraquinone system, and a triaryl methane system, and a disperse dye, are used. In addition of these coloring

agents, it may remain as it is, or the gestalt of a solution or dispersion liquid is sufficient. These coloring agents exist in the form distributed or dissolved in the resin which forms the microcapsule. Although the amount of this coloring agent used will not be specified especially if the effectiveness in this invention is attained, its amount which becomes 0.5 - 20 % of the weight in the water color ink finally obtained is desirable.

[0023] As self-water-dispersion resin of this invention, mean particle diameter like JP,3-221137,A does not need to use for a level 0.1 micrometers or less the self-water-dispersion resin which has the dispersion power which carries out self-distribution. Moreover, in order to form a minute microcapsule, concomitant use of a surfactant is not necessarily needed for the water color ink of this invention.

[0024] In this invention, before distributing in an aqueous medium, as for a coloring agent, it is desirable that you are made to distribute or dissolve into the organic solvent solution which contains self-water-dispersion resin beforehand. That is, after using an agitator and distributed equipment for the bottom of existence of an organic solvent for synthetic resin (a), a base (b), and a coloring agent (B), mixing and performing the dissolution of a coloring agent or distribution, and self-moisture powder-ization of synthetic resin, the globule of the self-water-dispersion resin solution containing a coloring agent is distributed in an aqueous medium by mixing a coloring resin solution and an aqueous medium concerned.

[0025] In the organic solvent solution containing the synthetic resin (a) generally called the mill base as the suitable manufacture approach in this invention That which is made to distribute or dissolve a coloring agent, carries out the mixed dissolution of the base further, neutralizes at this coloring mill base, considers as self-dispersibility resin (the 1st step), is mixed with the aqueous medium which uses water as an indispensable component by dropping etc. after that, and is made to emulsify, namely, performs phase inversion emulsification (the 2nd step) is good. In this case, although the coloring solution which contains self-water-dispersion resin in the aqueous medium which uses water as an indispensable component may be added, it is desirable at the point that aqueous dispersion liquid with more uniform particle diameter [ add / into the coloring solution which contains the resin concerned conversely / an aqueous medium ] are obtained. A surfactant can be used together depending on the need, and it can be made to be able to emulsify compulsorily, and can also obtain. However, not using, since a surfactant and protective colloid have the inclination to reduce the physical properties of the particle finally obtained is liked. According to the phase inversion emulsifying method, since the particle which the endocyst of the coloring agent (B) was carried out to resin (A), and it unified is distributed in an aqueous medium, it is desirable.

[0026] As an organic solvent used in case resin is dissolved For example, ketone solvent, such as an acetone, dimethyl ketone, and a methyl ethyl ketone, Alcoholic solvent, such as a methanol, ethanol, and isopropyl alcohol, Aromatic series system solvents, such as chlorine-based solvents, such as chloroform and a methylene chloride, benzene, and toluene, Although it is usable if resin, such as glycol ether system solvents, such as ester solvent, such as ethyl-acetate ester, ethylene glycol monomethyl ether, and ethylene glycol wood ether, and amides, is dissolved When a resinous principle is acrylic resin, at least one or more kinds of combination chosen from ketone solvent and alcoholic solvent is good. Although the amount of this organic solvent used will not be specified especially if the effectiveness in this invention is attained, its amount from which the weight ratio of synthetic resin / this organic solvent is set to 1 / 1 - 1/20 is desirable.

[0027] A dispersant, a plasticizer, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, etc. may be used for the above-mentioned synthetic-resin solution with a solvent, resin, and a coloring agent as an additive if needed. Since the water used in the aqueous medium mixed with the above-mentioned coloring resin solution uses mainly as jet ink, in order to avoid nozzle blinding, the water of the grade more than ion exchange water is desirable. Moreover, it is desirable to make it exist in the ink concerned by making a water-soluble organic solvent into a desiccation inhibitor for prevention that the ink for ink jet record dries. the desiccation inhibitor concerned — the time of phase inversion emulsification — or what is necessary is just to add in an aqueous medium after emulsification As this desiccation inhibitor, the effectiveness of preventing desiccation of the ink in injection nozzle opening of an ink jet is given, and what has the boiling point more than the boiling point of the indifferent water is used. Although there are pyrrolidones, such as polyhydric alcohol, such as the ethylene glycol and propylene glycol which are known conventionally, a diethylene glycol, dipropylene glycol, a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, and a glycerol, or those alkyl ether, a N-methyl-2-pyrrolidone, and 2-pyrrolidone, amides, dimethyl sulfoxide, imidazolidinone, etc. as such a desiccation inhibitor and it is not limited to these, when a glycerol is the desiccation inhibitor of Maine especially in this invention, the desiccation prevention effectiveness of having excelled most is shown. Although it changes with classes, although it is suitably chosen from the range of the 1 - 150 weight section to the water 100 weight section, when using what used other desiccation inhibitors together for a glycerol and it, 10 - 50 weight section is usually suitable for the amount of the desiccation inhibitor used.

[0028] Moreover, in order to make the ink which carried out jet injection and adhered if needed permeate well in paper, the water-soluble organic solvent in which the permeability grant effectiveness is shown as a permeability grant agent may be added to the aqueous medium which makes the above-mentioned water indispensable. Although glycol ether, such as lower alcohol, such as ethanol and isopropyl alcohol, and diethylene-glycol-N-butyl ether, etc. can be used as this permeability grant agent, it is not limited to these. Although the amount of the permeability grant agent used will not be specified especially if the effectiveness in this invention is attained, its amount which becomes 0.1 - 10 % of the weight in the water color ink finally obtained is desirable.

[0029] Additives, such as a surfactant for osmosis on water soluble resin, pH regulator, and distribution, defoaming and paper, antiseptics, and a chelating agent, can be added to the water color ink of this invention if needed. It is better to avoid addition of the additive after the last filtration preferably, although it may add when mixing the self-

water-dispersion resin solution and aqueous medium containing a coloring agent or you may add after those mixing, even if it adds these additives in an aqueous medium beforehand.

[0030] The water color ink for ink jet record in this invention is preferably obtained by the phase inversion emulsifying method, as described above. That is, the coloring mill base which the coloring agent distributed or dissolved in the solution containing the synthetic resin (a) neutralized by the base (b) as the 1st step is created. The capsulation process which obtains the water-dispersion resin particle which connotes a coloring agent is carried out by mixing with the aqueous medium of an excessive amount the coloring mill base obtained in the 1st step as the 2nd step. if in charge of manufacture of the water color ink concerned — as the 3rd step — ink jet record — service water — in order to raise the distributed stability of the capsule particle in sex ink, it is desirable to put in the deliquoring process which removes the organic solvent used at the mill base process of the 1st step. Water may be removed if in this deliquoring process. Moreover, of course, this process of the 3rd step may be skipped depending on the case. In addition, after the process of the 2nd or a three-stage is completed, it is desirable to perform the process which removes a large drop radial ball child by filter filtration, centrifugal separation, etc.

[0031]

[Example] Next, an example and the example of a comparison are given and this invention is explained still more concretely. In addition, the "section" in the following examples expresses the "weight section."

(Example 1 of the mill base)

Carbon black 20 section styrene acrylic acid resin The 20 sections (styrene / methyl-methacrylate / butyl acrylate / acrylic-acid / 2-ethylhexyl acrylate =60/20/10/7/3; molecular weight 20,000, acid-number 55, and glass transition temperature of 68 degrees C)

Methyl ethyl ketone 60 section glass bead The compound of the 150 sections is milled with a paint shaker for 4 hours, and it is a methyl ethyl ketone. 30 section isopropyl alcohol The 40 sections were added, contents were taken out and the mill base solution 170 section was obtained.

(Example 2 of the mill base)

Carbon black 20 section styrene acrylic acid resin The 20 sections (styrene / methacrylic acid methyl / methacrylic acid / 2-ethylhexyl acrylate =59/15/15/11; molecular weight 40,000, acid-number 100, and glass transition temperature of 60 degrees C)

Methyl ethyl ketone 60 section glass bead The compound of the 150 sections is milled with a paint shaker for 4 hours, and it is a methyl ethyl ketone. 30 section isopropyl alcohol The 40 sections were added, contents were taken out and the mill base solution 170 section was obtained.

(Example 3 of the mill base)

Carbon black 20 section styrene acrylic acid resin The 20 sections (styrene / acrylic-acid / methacrylic acid =65/10/25; molecular weight 45,000, acid-number 241, and glass transition temperature of 116 degrees C)

Methyl ethyl ketone 50 section glass bead The compound of the 150 sections is milled with a paint shaker for 4 hours, and it is a methyl ethyl ketone. 40 section isopropyl alcohol The 40 sections were added, contents were taken out and the mill base solution 170 section was obtained.

(Example 1) Stirring \*\*\*\* for the N-methyl-diethanolamine 2.1 section (about 90% of neutralization indices of resin) in the mill base 170 section of the example 1 of the mill base, the mixed liquor of the glycerol 200 section and the ion-exchange-water 600 section was dropped at the rate of 5ml/m, and the coloring microcapsule was obtained. A methyl ethyl ketone and isopropyl alcohol were distilled off for the obtained capsule liquid using the rotary evaporator, and the last coloring microcapsule water distribution object was obtained. use 3-micrometer filter for this water distribution object — a fault — carrying out — ink jet record — service water — it considered as sex ink.

[0032] The microcapsule in the obtained water color ink had the mean particle diameter of 0.23 micrometers, and there is also no aggregate, stable distribution was shown over the long period of time, printing using an ink jet printer is stable, the obtained printed matter does not have a blot, either, and it excelled in waterproof lightfastness.

[0033] As a result of adding N-methyldiethanolamine to the resin solution excluding carbon black from the example 1 of the mill base about 100% of neutralization indices and obtaining dropping and the self-distribution emulsified liquid of resin for water similarly, the mean particle diameter of a distributed object was 0.51 micrometers.

(Example 2) Stirring \*\*\*\* for the N-methyl-diethanolamine 2.9 section (about 68% of neutralization indices of resin) in the mill base 170 section of the example 2 of the mill base, the mixed liquor of the glycerol 200 section and the ion-exchange-water 600 section was dropped at the rate of 5ml/m, and the coloring microcapsule was obtained. A methyl ethyl ketone and isopropyl alcohol were distilled off for the obtained capsule liquid using the rotary evaporator, and the last coloring microcapsule water distribution object was obtained. add the glycerol 200 section to this obtained microcapsule water distribution object, and use 3-micrometer filter after stirring — a fault — carrying out — ink jet record — service water — it considered as sex ink.

[0034] The microcapsule in the obtained water color ink had the mean particle diameter of 0.21 micrometers, and there is also no aggregate, stable distribution was shown over the long period of time, printing using an ink jet printer is stable, the obtained printed matter does not have a blot, either, and it excelled in waterproof lightfastness.

[0035] As a result of adding N-methyldiethanolamine to the resin solution excluding carbon black from the example 2 of the mill base about 100% of neutralization indices and obtaining dropping and the self-distribution emulsified liquid of resin for water similarly, the mean particle diameter of a distributed object was 0.52 micrometers.

(Example 3) The mixed liquor of the glycerol 80 section and the ion-exchange-water 300 section was dropped at the

rate of 5ml/m, adding and stirring the triethanolamine 11.7 section (about 100% of neutralization indices of resin) in the mill base 170 section of the example 3 of the mill base, and the coloring microcapsule precursor liquid (condensation distribution object) was obtained. The obtained capsule precursor liquid was distributed for 1 hour using the paint shaker which makes a glass bead distributed media, the mixed liquor of the glycerol 80 section and the ion-exchange-water 300 section was dropped at the rate of 5ml/m after that, and capsule liquid was obtained. use 1.2-micrometer filter after distilling off a methyl ethyl ketone and isopropyl alcohol for the obtained capsule liquid using a rotary evaporator and obtaining the last coloring microcapsule water distribution object — a fault — carrying out — ink jet record — service water — it considered as sex ink.

[0036] The microcapsule in the obtained water color ink had the mean particle diameter of 0.10 micrometers, and there is also no aggregate, stable distribution was shown over the long period of time, printing using an ink jet printer is stable, the obtained printed matter does not have a blot, either, and it excelled in waterproof lightfastness.

[0037] (Example 1 of a comparison) After adding and stirring the glycerol 60 section in the microcapsule water distribution object of an example 6 (48.5% of triethylamine neutralization indices) using the resin A-3 (acid number: an equivalent for solid content 40) of JP,3-221137,A, it filtered using 3-micrometer filter, and it considered as the ink for ink jet record. The microcapsule in the obtained water color ink had the mean particle diameter of 0.7 micrometers, the aggregate which can be viewed at the bottom of a container in long-term storage existed, and printing using an ink jet printer was unstable.

[0038] Styrene acrylic resin with a glass transition temperature [ 55/15 / 30; acid-number 310, and glass transition temperature ] of 119 degrees C is used. (Example 2 of a comparison) instead of [ of the resin of the example 3 of the mill base ] — a styrene monomer / acrylic-acid monomer / methacrylic acid monomer = — Although capsulation was tried by the same method as an example 3 of having formed the mill base and having added the triethanolamine 16.5 section (about 100% of neutralization indices of resin) to this mill base 170 section, the microcapsule which condensed in the middle of the stroke and was stabilized with the diameter of a particle was not obtained.

[0039]

[Effect of the Invention] The water color ink for ink jet record of this invention makes possible the ink jet injection property which is excellent in distributed stability, and does not have nozzle blinding, either, and was stabilized, without killing the features of pitch powder type water color ink excellent in printing quality, a water resisting property, and lightfastness.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-183920

(43) 公開日 平成8年(1996)7月16日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>  
C09D 11/00

識別記号  
PSZ

F I

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全6頁)

(21) 出願番号 特願平7-184028  
(22) 出願日 平成7年(1995)7月20日  
(31) 優先権主張番号 特願平6-266836  
(32) 優先日 平6(1994)10月31日  
(33) 優先権主張国 日本(J P)

(71) 出願人 000002886  
大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号  
(72) 発明者 田林 勲  
埼玉県久喜市本町6-2-15  
(72) 発明者 伊藤 廣行  
北海道深川市音江町字向陽100-1  
(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用水性インク及びその製造方法

(57) 【要約】

【解決手段】 酸価が50以上280以下で、酸基の60モル%以上がアルカリ性の中和剤により中和されている自己水分散性樹脂に内包された着色剤からなる着色樹脂粒子(染料粒子)が分散したインクジェット記録用水性インク。

【効果】 本発明のインクジェット記録用水性インクは、印刷品質・耐水性・耐光性に優れた樹脂分散型インクの特長を殺すことなく、分散安定性に優れ、かつノズル目詰まりもなく、安定したインクジェット噴射特性を可能にする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸価が50以上280以下の合成樹脂

(a)の少なくとも一部の酸基が塩基(b)で中和されてなる自己水分散性樹脂(A)によって着色剤(B)が内包された着色樹脂粒子が、水を必須成分とする水性媒体中に分散していることを特徴とするインクジェット記録用水性インク。

【請求項2】 合成樹脂(a)が、ガラス転移温度50℃以上の樹脂である請求項1記載のインクジェット記録用水性インク。

【請求項3】 合成樹脂(a)の酸基の60モル%以上が塩基(b)で中和されている自己水分散性樹脂(A)である請求項1記載のインクジェット記録用水性インク。

【請求項4】 合成樹脂(a)が、スチレン、置換スチレン、(メタ)アクリル酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも一つのモノマーと、(メタ)アクリル酸との共重合体である請求項1又は2記載のインクジェット記録用水性インク。

【請求項5】 合成樹脂(a)の必須モノマー成分が、スチレンモノマー、アクリル酸モノマー、メタアクリル酸モノマーである請求項4記載のインクジェット記録用水性インク。

【請求項6】 合成樹脂(a)の必須モノマー成分構成比率がスチレンモノマー60~90モル%、アクリル酸モノマー5~15モル%、メタアクリル酸モノマー5~25モル%である請求項5記載のインクジェット記録用水性インク。

【請求項7】 塩基(b)が、アルコールアミンである請求項1、2又は3記載のインクジェット記録用水性インク。

【請求項8】 さらに乾燥防止剤としての水溶性有機溶媒を含有する請求項1記載のインクジェット記録用水性インク。

【請求項9】 乾燥防止剤としての水溶性有機溶媒がグリセリンである請求項8記載のインクジェット記録用水性インク。

【請求項10】 酸価が50以上280以下の合成樹脂(a)の少なくとも一部の酸基が塩基(b)で中和された自己水分散性樹脂(A)の有機溶剤溶液に着色剤

(B)が分散又は溶解した着色樹脂溶液と、水を必須成分とする水性媒体(C)とを混合して転相乳化を行い、着色剤(B)を該樹脂(A)で内包させた着色樹脂粒子を水性媒体(C)中に分散させ、次いで、得られた水性分散液から前記有機溶媒を除去することを特徴とするインクジェット記録用水性インクの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はインクジェット記録用水性インクに関し、詳しくは、着色剤を含有する自己水分

散性樹脂が水性媒体中に分散されたインクジェット記録用水性インクに関する。

## 【0002】

【従来の技術】インクジェット記録用インクは大別すると油性インクと水性インクがあるが、油性インクは臭気・毒性の点で問題があり、水性インクが主流となりつつある。

【0003】しかしながら、従来の水性インクの多くは着色剤として水溶性染料を用いているため耐水性や耐光性が悪いという欠点を有していた。また、染料が分子レベルで溶解しているため、オフィスで一般に使用されているコピー用紙などのいわゆる普通紙に印刷すると滲状のフェザリングと呼ばれるブリードを生じて著しい印刷品質の低下を招いていた。

【0004】上記欠点を改良するためにいわゆる水性の顔料インクが過去に様々に提案されており、例えばバインダー兼分散剤として水溶性樹脂を用いてカーボンブラックや有機顔料を分散させた樹脂溶解型のインクやポリマーラテックスあるいはマイクロカプセルとして着色剤を内包する樹脂分散型のインクが各種提案されている。

【0005】樹脂溶解型の水性インクは、インクの水分蒸発に伴いノズル付近のインク粘度上昇による異常噴射や、最悪ノズル目詰まりを生じ易かった。また、水溶性樹脂を用いているために耐水性が十分とはいえなかった。

【0006】樹脂分散型の水性インクは、インクの水分蒸発に伴う粘度上昇は比較的少なく、また耐水性に優れるという利点がある。具体的には、特開昭58-45272号公報では染料を含有したウレタンポリマーラテックスを含むインク組成物、特開昭62-95366号公報では水不溶性有機溶媒中にポリマーと油性染料を溶解し、さらに表面活性剤を含む水溶液と混合して乳化させた後に溶媒を蒸発してポリマー粒子中に内包された染料を含むインクが提案され、特開昭62-254833号公報ではカプセル化時の有機溶媒と水との間の界面張力を10ダイン以下にすることによる着色料水性懸濁液の製造法が提案され、特開平1-170672号公報では同様にマイクロカプセル化した色素を含有する記録液等が提案されているが、それらで得られた着色樹脂分散物の分散安定性は必ずしも十分ではなく、またカプセル化時に使用する界面活性剤の影響で泡立ちが大きく、インクジェットの噴射特性が必ずしも十分ではなかった。また、特開平3-221137号公報では、一般的な微小カプセルおよびその製造方法ならびにその用途がとして、0.1μm以下の水準に自己分散する自己分散性樹脂を用いて微小カプセルを形成する方法が提案されているが、0.1μm以下の水準に自己分散する樹脂に限定されるために使用できる樹脂が少なく、また得られるマイクロカプセルのインクジェット特性は必ずしも十分ではなかった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、印刷品質・耐水性・耐光性に優れた樹脂分散型水性インクの特長を殺すことなく、分散安定性に優れ、かつノズル目詰まりもなく、安定したインクジェット噴射特性を有する、着色剤が自己水分散性樹脂によって内包された着色樹脂粒子が水性媒体中に分散した、インクジェット記録用水性インクを提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、本発明を解決するに至った。

【0009】即ち、本発明は、酸価が50以上280以下の合成樹脂(a)の少なくとも一部の酸基が塩基(b)、好ましくはアルコールアミンで中和されてなる自己水分散性樹脂(A)によって着色剤(B)が内包された着色樹脂粒子が、水を必須成分とする水性媒体(C)、好ましくは乾燥防止剤としての水溶性有機溶媒を含有する水性媒体中に分散していることを特徴とするインクジェット記録用水性インクを提供する。

【0010】また、本発明は、酸価が50以上280以下の合成樹脂(a)の少なくとも一部の酸基が塩基(b)で中和された自己水分散性樹脂(A)の有機溶剤溶液に着色剤(B)が分散又は溶解した着色樹脂溶液と、水を必須成分とする水性媒体(C)とを混合して転相乳化を行い、着色剤(B)を該樹脂(A)で内包させた着色樹脂粒子を水性媒体(C)中に分散させ、次いで、得られた水性分散液から前記有機溶媒を除去することとを特徴とするインクジェット記録用水性インクの製造方法を提供する。

【0011】本発明のインクジェット記録用水性インクは、着色剤(B)を水分散性樹脂(A)で内包させた着色樹脂粒子からなる着色マイクロカプセルが水を必須成分とする水性媒体中に分散したものである。

【0012】かかる水分散性樹脂(A)は、その酸価が50以上280以下の合成樹脂(a)で、その少なくとも一部の酸基が塩基(b)、即ちアルカリ性の中和剤によって中和されたものである。

【0013】合成樹脂(a)の酸価が50未満の時は、得られた着色剤粒子の水分散安定性が十分ではなく、また酸価が280を越える場合には有機溶媒に溶解した水分散性樹脂の塩基による中和の際に凝集を生じ易く、また水に添加した際に一部の樹脂が溶解することによってノズル目詰まりを生じ易いことから、インクジェット記録用としては水分散性の樹脂の酸価は、50以上280以下の範囲で、好ましくは70~250の範囲である。

【0014】合成樹脂(a)の酸基としては、例えばカルボン酸基、スルホン酸基、スルフィン酸基等であって特に限定されるものではないが、このうちカルボキシル基は一般的であり、良好な自己水分散性樹脂を与える。

【0015】またこの合成樹脂(a)のガラス転移温度としては、50℃未満であっても記録紙への印刷後の文字の定着性は良好であるが、ノズル目詰まりや貯蔵安定性を更に高めることを考慮するとガラス転移温度が好ましくは50℃以上、より好ましくは60℃以上のものがインクジェット記録用として好適である。

【0016】このような合成樹脂(a)としては、上記特性を満足していればどれでも良いが、スチレンあるいは $\alpha$ -メチルスチレンのような置換スチレン、アクリル酸メチルエステル、アクリル酸エチルエステル、アクリル酸ブチルエステル、アクリル酸2-エチルヘキシルエステル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸メチルエステル、メタクリル酸エチルエステル、メタクリル酸ブチルエステル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のメタクリル酸エステルから選ばれる少なくとも一つ以上のモノマー単位と、アクリル酸、メタクリル酸から選ばれる少なくとも一つ以上のモノマー単位を含む共重合体が好ましく、さらに好ましくは自己水分散性樹脂(A)の必須モノマー成分としてスチレンモノマー、アクリル酸モノマー、メタアクリル酸モノマーを用いてなる共重合体であり、特にこれら必須モノマー成分の構成比率がスチレンモノマー60~90モル%、アクリル酸モノマー5~15モル%、メタアクリル酸モノマー5~25モル%である場合にはインクジェット記録用としてノズル目詰まりのない優れた着色樹脂粒子を可能とする。

【0017】前記樹脂(a)の分子量範囲についても特に制限はないが1000以上10万以下の分子量のものがより好ましい。勿論、かかる樹脂から得られた自己水分散性樹脂が水性媒体との組み合わせで安定な着色樹脂粒子を形成するものであれば、これらに特に限定されるものではなく、同時に2種類以上を混合して使用しても良い。

【0018】前記した合成樹脂(a)の酸基を塩基(b)によって中和する、即ちアルカリ性中和剤による中和は、水分散性樹脂が水に溶解しない程度に中和する必要があり、溶解しない程度であればアルカリ性中和剤を過剰に加えても良いが、合成樹脂(a)の酸基の60モル%以上を中和するのが好ましい。中和率が60モル%以上であると、得られる着色樹脂粒子は微粒でかつ分散安定性に優れている。

【0019】自己水分散性樹脂(A)の使用量は、本発明における効果を達成すれば特に規定されないが、最終的に得られる水性インキ中で0.5~20重量%となるような量が好ましい。

【0020】塩基(b)(アルカリ性中和剤)としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属の水酸化物、アンモニア、トリエチルアミン、モルホリン等の塩基性物質の他、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン等のアルコールアミンが使用可能であ

り、特にアルコールアミンの使用が好ましい。アルコールアミンであると、より着色樹脂粒子(B)の分散安定性に優れ、また水分や有機溶剤の蒸発に伴う粒子凝集によるノズル目詰まりが改良されたインクジェット記録用インクが得られる。

【0021】本発明で使用される酸基を有する合成樹脂(a)にかかる塩基(b)を添加して中和する方法としては、予め該樹脂の有機溶媒溶液に添加するか、該樹脂の有機溶媒溶液と水媒体とを混合する際に水媒体中に添加するか等の方法があるが、その採用については最も良

い条件を選択すればよい。  
【0022】本発明での着色剤は、カーボンブラック、チタンブラック、チタンホワイト、硫化亜鉛、ベンガラ等の無機顔料やフタロシアニン顔料、モノアゾ系、ジスアゾ系等のアゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料等の有機顔料のほか、モノアゾ系、ジスアゾ系、金属錯塩系、アントラキノン系、トリアリルメタン系等の油性染料や分散染料等の染料が用いられるが、これらに限定されるものではない。これら着色剤の添加にあたっては、そのままでも溶液又は分散液の形態でもよい。これらの着色剤はマイクロカプセルを形成している樹脂の中に分散又は溶解する形で存在する。かかる着色剤の使用量は、本発明における効果を達成すれば特に規定されないが、最終的に得られる水性インク中で0.5~20重量%となるような量が好ましい。

【0023】本発明の自己水分散性樹脂としては、特開平3-221137号公報のような平均粒径が0.1μm以下の水準に自己分散する分散能を有する自己水分散性樹脂類を用いる必要はない。また、微小なマイクロカプセルを形成するために、本発明の水性インクには必ずしも界面活性剤の併用は必要としない。

【0024】本発明では、着色剤は水性媒体中に分散される前に予め自己水分散性樹脂を含む有機溶剤溶液中に分散または溶解せしめられるのが好ましい。即ち、有機溶媒の存在下に合成樹脂(a)、塩基(b)及び着色剤(B)を攪拌機や分散装置を用いてよく混合して、着色剤の溶解又は分散と合成樹脂の自己水分散化とを行った後、当該着色樹脂溶液と水性媒体とを混合することによって着色剤を含む自己水分散性樹脂溶液の小滴が水性媒体中に分散される。

【0025】本発明において好適な製造方法としては、一般にはミルベースと呼ばれる合成樹脂(a)を含む有機溶剤溶液中に、着色剤を分散又は溶解せしめておき、この着色ミルベースに更に塩基を混合溶解し、中和して自己分散性樹脂とし(第1段階)、その後、滴下等で水を必須成分とする水性媒体と混合して乳化させる、即ち転相乳化を行なう(第2段階)のがよい。この場合、水を必須成分とする水性媒体中に、自己水分散性樹脂を含む着色溶液を加えても良いが、逆に当該樹脂を含む着色溶液中に水性媒体を加えるほうが、均一な粒子径の水

分散液が得られる点で好ましい。必要によっては界面活性剤を併用して、強制的に乳化させて得ることもできる。しかしながら界面活性剤や保護コロイドは最終的に得られる粒子の物性を低下させる傾向があるので用いないことが好まれる。転相乳化法によれば、着色剤(B)が樹脂(A)に内包され、一体化した粒子が水性媒体中に分散されるので好ましい。

【0026】樹脂を溶解する際に用いられる有機溶媒としては、例えばアセトン、ジメチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン等の塩素系溶媒、ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶媒、酢酸エチルエステル等のエステル系溶媒、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル系溶媒、アミド類等樹脂を溶解させるものであれば使用可能であるが、樹脂成分がアクリル系樹脂の場合にはケトン系溶媒とアルコール系溶媒から選ばれる少なくとも1種類以上の組み合わせが良い。かかる有機溶媒の使用量は、本発明における効果を達成すれば特に規定されないが、合成樹脂/該有機溶媒の重量比が1/1~1/20となるような量が好ましい。

【0027】上記合成樹脂溶液には、添加剤として、必要に応じて分散剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等を溶媒、樹脂、着色剤と共に用いても良い。上記着色樹脂溶液と混合される、水性媒体において用いる水は、主としてジェットインクとして用いるため、ノズル目詰まりを回避するためにイオン交換水以上のグレードの水が好ましい。またインクジェット記録用インクが乾燥するのを防止するためには、水溶性有機溶媒を乾燥防止剤として当該インク中に存在させておくのが好ましい。当該乾燥防止剤は、転相乳化時にあるいは乳化後に、水性媒体中に添加すれば良い。かかる乾燥防止剤としては、インクジェットの噴射ノズル口でのインクの乾燥を防止する効果を与えるものであり、通常水の沸点以上の沸点を有するものが使用される。このような乾燥防止剤としては、従来知られているエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類またはそれらのアルキルエーテル類、N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン等のピロリドン類、アミド類、ジメチルスルホオキシド、イミダゾリジノン等があり、これらに限定されるものではないが、特に本発明においてはグリセリンがメインの乾燥防止剤の場合に最も優れた乾燥防止効果を示す。乾燥防止剤の使用量は、種類によって異なるが、通常、水100重量部に対して1~150重量部の範囲から適宜選択されるが、グリセリン及びそれに他の乾燥防止剤を併用したものを使用する場合には10~50重量部が好適である。

【0028】また、上記水を必須とする水性媒体には、必要に応じてジェット噴射して付着したインクを紙によりよく浸透させるために、浸透性付与剤として浸透性付与効果を示す水溶性有機溶媒を加えてもよい。かかる浸透性付与剤としてはエタノール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール、ジエチレングリコール-N-ブチルエーテル等のグリコールエーテル等を用いることができるが、これらに限定されるものではない。浸透性付与剤の使用量は、本発明における効果を達成すれば特に規定されないが、最終的に得られる水性インク中で0.1~10重量%となるような量が好ましい。

【0029】本発明の水性インクには、必要に応じて水溶性樹脂、pH調整剤、分散・消泡・紙への浸透のための界面活性剤、防腐剤、キレート剤等の添加剤を加えることができる。これら添加剤は、予め水性媒体中に添加しても、着色剤を含む自己水分散性樹脂溶液と水性媒体とを混合するときに添加しても、また、それらの混合後に添加してもよいが、好ましくは最終ろ過後の添加剤の添加は避けたほうがよい。

【0030】本発明でのインクジェット記録用水性インクは、前記したように好ましくは転相乳化法によって得られる。即ち、第1段階として塩基(b)で中和された合成樹脂(a)を含む溶液に着色剤が分散または溶解した着色ミルベースを作成する。第2段階として、第1段階で得られた着色ミルベースを過剰量の水性媒体と混合させることにより、着色剤を内包する水分散性樹脂粒子を得るカプセル化工程を実施する。当該水性インクの製造にあたっては、第3段階として、インクジェット記録用水性インク中のカプセル粒子の分散安定性を高めるために、第1段階のミルベース工程で用いた有機溶媒を除去する脱溶媒工程を入れるのが好ましい。この脱溶媒工程において必要なら水を除去してもよい。また勿論、この第3段階の工程は場合によっては省くこともある。尚、第2または3段階の工程が終了した後、フィルターろ過や遠心分離等で大粒径粒子を除去する工程を行うことが好ましい。

#### 【0031】

【実施例】次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、以下の実施例中における「部」は『重量部』を表わす。

#### (ミルベース例1)

カーボンブラック 20部  
スチレンアクリル酸樹脂 20部  
(スチレン/メタアクリル酸メチル/アクリル酸ブチル/アクリル酸/アクリル酸2-エチルヘキシル=60/20/10/7/3; 分子量2万・酸価55・ガラス転移温度68℃)  
メチルエチルケトン 60部  
ガラスビーズ 150部  
の配合物をベイントシェーカーで4時間練肉し、

メチルエチルケトン 30部  
イソプロピルアルコール 40部  
を加えて内容物を取り出し、ミルベース溶液170部を得た。

#### (ミルベース例2)

カーボンブラック 20部  
スチレンアクリル酸樹脂 20部  
(スチレン/メタアクリル酸メチル/メタアクリル酸/アクリル酸2-エチルヘキシル=59/15/15/11; 分子量4万・酸価100・ガラス転移温度60℃)  
メチルエチルケトン 60部  
ガラスビーズ 150部  
の配合物をベイントシェーカーで4時間練肉し、  
メチルエチルケトン 30部  
イソプロピルアルコール 40部  
を加えて内容物を取り出し、ミルベース溶液170部を得た。

#### (ミルベース例3)

カーボンブラック 20部  
スチレンアクリル酸樹脂 20部  
(スチレン/アクリル酸/メタアクリル酸=65/10/25; 分子量4万5千・酸価241・ガラス転移温度116℃)  
メチルエチルケトン 50部  
ガラスビーズ 150部  
の配合物をベイントシェーカーで4時間練肉し、  
メチルエチルケトン 40部  
イソプロピルアルコール 40部  
を加えて内容物を取り出し、ミルベース溶液170部を得た。

(実施例1) ミルベース例1のミルベース170部にN-メチルジエタノールアミン2.1部(樹脂の中和率90%相当)を加えを攪拌しながら、グリセリン200部とイオン交換水600部の混合液を毎分5mlの速度で滴下し、着色マイクロカプセルを得た。得られたカプセル液をロータリーエバポレーターを用いてメチルエチルケトンとイソプロピルアルコールを留去し、最終の着色マイクロカプセル水分散物を得た。この水分散物を3μmフィルターを用いてろ過を行い、インクジェット記録用水性インクとした。

【0032】得られた水性インク中のマイクロカプセルは0.23μmの平均粒子径を有しており、凝集物もなく長期にわたって安定な分散を示し、インクジェットプリンターを用いた印字は安定しており、得られた印刷物は滲みもなく、耐水耐光性に優れていた。

【0033】ミルベース例1からカーボンブラックを除いた樹脂溶液にN-メチルジエタノールアミンを中和率100%相当に加え、同様にして水を滴下、樹脂の自己分散乳化液を得た結果、分散物の平均粒子径は0.51μmであった。

(実施例2) ミルベース例2のミルベース170部にN-メチルジエタノールアミン2.9部(樹脂の中和率68%相当)を加えを攪拌しながら、グリセリン200部とイオン交換水600部の混合液を毎分5mlの速度で滴下し、着色マイクロカプセルを得た。得られたカプセル液をロータリーエバポレーターを用いてメチルエチルケトンとイソプロピルアルコールを留去し、最終の着色マイクロカプセル水分散物を得た。この得られたマイクロカプセル水分散物にグリセリン200部を加え、攪拌後3 $\mu$ mフィルターを用いてろ過を行い、インクジェ

【0034】得られた水性インク中のマイクロカプセルは0.21 $\mu$ mの平均粒子径を有しており、凝集物もなく長期にわたって安定な分散を示し、インクジェットプリンターを用いた印字は安定しており、得られた印刷物はしみもなく、耐水耐光性に優れていた。

【0035】ミルベース例2からカーボンブラックを除いた樹脂溶液にN-メチルジエタノールアミンを中和率100%相当加え、同様にして水を滴下、樹脂の自己分散乳化液を得た結果、分散物の平均粒子径は0.52 $\mu$ mであった。

(実施例3) ミルベース例3のミルベース170部にトリエタノールアミン11.7部(樹脂の中和率100%相当)を加え、攪拌しながらグリセリン80部とイオン交換水300部の混合液を毎分5mlの速度で滴下し、着色マイクロカプセル前駆液(凝集分散物)を得た。得られたカプセル前駆液をガラスビーズを分散メディアとするペイントシェーカーを用いて1時間分散し、その後グリセリン80部とイオン交換水300部の混合液を毎分5mlの速度で滴下しカプセル液を得た。得られたカプセル液をロータリーエバポレーターを用いてメチルエチルケトンとイソプロピルアルコールを留去し、最終の着色マイクロカプセル水分散物を得た後、1.2 $\mu$ mフ

ィルターを用いてろ過を行い、インクジェット記録用水性インクとした。

【0036】得られた水性インク中のマイクロカプセルは0.10 $\mu$ mの平均粒子径を有しており、凝集物もなく長期にわたって安定な分散を示し、インクジェットプリンターを用いた印字は安定しており、得られた印刷物はしみもなく、耐水耐光性に優れていた。

【0037】(比較例1) 特開平3-221137号公報の樹脂A-3(酸価:固形分相当40)を用いた実施例6(トリエチルアミン中和率48.5%)のマイクロカプセル水分散物にグリセリン60部を加え、攪拌した後3 $\mu$ mフィルターを用いてろ過を行い、インクジェット記録用インクとした。得られた水性インク中のマイクロカプセルは0.7 $\mu$ mの平均粒子径を有しており、長期の保管では容器の底に目視可能な凝集物が存在しており、インクジェットプリンターを用いた印字は不安定であった。

【0038】(比較例2) ミルベース例3の樹脂の代わりにスチレンモノマー/アクリル酸モノマー/メタアクリル酸モノマー=55/15/30; 酸価310・ガラス転移温度119℃のスチレンアクリル樹脂を用いて、ミルベース化し、このミルベース170部にトリエタノールアミン16.5部(樹脂の中和率100%相当)を加えた、実施例3と同様の方法でカプセル化を試みたが、行程の途中で凝集して微粒径で安定したマイクロカプセルは得られなかった。

【0039】

【発明の効果】本発明のインクジェット記録用水性インクは、印刷品質・耐水性・耐光性に優れた樹脂分散型水性インクの特長を殺すことなく、分散安定性に優れ、かつノズル目詰まりもなく、安定したインクジェット噴射特性を可能にする。